



5

10

15

Procédé de concentration et de stabilisation de caroténoïdes  
à partir de légumes ou de fruits

20 La présente invention concerne un procédé de concentration et  
de stabilisation de caroténoïdes à partir de légumes ou de  
fruits.

La production de caroténoïdes est recherchée par les  
industries pharmaceutiques, alimentaires et diététiques.

25

Ainsi, il est connu d'extraire, par exemple, les carotènes  
des carottes par des procédés chimiques utilisant des  
solvants. Cependant, le carotène naturel ainsi obtenu  
présente un prix de revient relativement élevé par rapport à  
30 un carotène produit synthétiquement et l'utilisation de  
solvants organiques est de plus en plus remise en cause en  
agro-alimentaire en raison des risques de toxicité.

On a proposé, dans WO-A-8604059, un procédé de concentration  
35 et de stabilisation des carotènes des carottes qui prévoit un  
blanchiment des carottes, un broyage de celles-ci, un  
pressage du broyat obtenu pour extraire un jus, la soumission



de ce jus à un enzymage par une enzyme pectolytique, une ultrafiltration du jus dépectinisé et la récupération du rétentat, riche en carotènes.

- 5 On connaît, par US-A-5 830 738, un procédé d'extraction de caroténoïdes dans lequel on met en contact le matériau végétal tel que des carottes, patates douces ou oranges avec une enzyme, l'enzyme cassant les parois cellulaires des cellules végétales pour libérer les caroténoïdes contenus  
10 dedans, qui peuvent alors être séparés. Tout d'abord, le matériel végétal est broyé en particules de petites dimensions et le broyat est mis en suspension et mélangé dans un liquide tel que de l'eau distillée. Les enzymes telles que la pectinase, la cellulase, l'hémicellulase ou leurs  
15 combinaisons sont alors ajoutées à la suspension. Ensuite, on filtre pour recueillir les caroténoïdes insolubles dans l'eau.

- Dans JP-A-11236512, on a proposé un procédé d'extraction des  
20 carotènes à partir de végétaux en effectuant une liquéfaction enzymatique puis en déshydratant et en séchant le produit de la désintégration. Le produit déshydraté est soumis à un procédé d'extraction par solvant organique.

- 25 Tous ces procédés ne permettent cependant pas d'obtenir un rendement en caroténoïdes suffisamment élevé.

- Le but de la présente invention est de proposer un nouveau procédé de concentration et de stabilisation des caroténoïdes  
30 à partir de végétaux qui permet de récupérer la quasi-totalité desdits composés présents dans le matériau végétal de départ de manière à obtenir un extrait pâteux aussi concentré que possible.

- 35 Ainsi, la présente invention a pour objet un procédé de concentration et de stabilisation de carotènes à partir de légumes ou de fruits tels que des carottes dans lequel on



broie les fruits ou les légumes, caractérisé en ce qu'on blanchit le broyat obtenu, on réalise un second broyage, on acidifie le second broyat obtenu, on le soumet à une liquéfaction enzymatique, on le concentre par microfiltration tangentielle, on le diafiltre par 1 ou 2 volumes d'eau, on le traite thermiquement par chauffage, on le soumet à une congélation puis à une décongélation et on réalise enfin une concentration par centrifugation.

10 On obtient ainsi, de manière avantageuse, un procédé de concentration et de stabilisation qui permet un excellent rendement en carotènes, en particulier pour le  $\beta$ -carotène et  $\alpha$ -carotène, supérieur à 90%.

15 Dans un premier temps, le matériel végétal de départ, fruits ou légumes tels que des carottes, est lavé, trié et broyé. On réalise de préférence un broyage par découpe grossière de manière à obtenir des particules de 2 à 3 cm en dimensions. Le broyat obtenu est alors soumis à une étape de blanchiment  
20 avant de subir le second broyage.

Le blanchiment permet une dégradation efficace des systèmes enzymatiques endogènes du végétal de type polyphénoloxydase, peroxydase, lipoxygénase et pectinestérase responsables de  
25 l'oxydation du matériel biologique et de la précipitation des pectines entraînant un brunissement et un déphasage du broyat. Cette étape est donc un pré-traitement essentiel de manière à stabiliser et pasteuriser le broyat.

30 De préférence, le blanchiment est réalisé dans une plage de 85 à 105°C dans une plage de temps de 2 à 10 minutes.

Le broyat blanchi est alors soumis à une seconde étape de broyage comprenant un broyage et un microbroyage. Ce  
35 microbroyage permet avantageusement d'obtenir un broyat très fin dont la taille des particules est de l'ordre de 200  $\mu$ m, réalisé par exemple à l'aide d'une tête de microcoupe.



Ce microbroyage facilite l'éclatement cellulaire, ce qui permet une libération des microgranules contenant les caroténoïdes.

5

De manière à encore améliorer le microbroyage en augmentant le débit et en diminuant la taille des particules, on peut diluer le premier broyat préalablement au microbroyage, la présence d'eau limitant les échauffements du produit et permettant l'utilisation de têtes de microcoupe de petites tailles.

10

Le broyat est acidifié à pH 4 à 5. L'acidification constitue un moyen efficace de stabilisation des carotènes en diminuant considérablement l'isomérisation des caroténoïdes au cours du traitement thermique ultérieur. L'acidification est réalisée au moyen d'acides autorisés dans l'industrie alimentaire tels que l'acide citrique, l'acide acétique et l'acide ascorbique qui permettent de protéger les carotènes de l'oxydation.

20

Afin de permettre la préconcentration des carotènes par microfiltration tangentielle, le broyat acidifié est soumis à une liquéfaction enzymatique. Elle consiste à ajouter au broyat des enzymes à activité pectinase, cellulase, hémicellulase, arabanase et pectine estérase. Le temps de liquéfaction est de 2 à 3 heures, à un pH compris entre 4 à 5 et à une température comprise entre 40 et 60°C. L'association des enzymes pectinolytiques et cellulolytiques permet de dégrader la paroi cellulaire végétale et ainsi facilite la concentration des carotènes.

30

Le broyat liquéfié est alors concentré à un Facteur de Concentration Volumique FCV entre 1,5 et 2, par microfiltration tangentielle sur membranes minérales puis il est diafiltré, de préférence avec un à deux volumes d'eau. Cette séparation membranaire permet d'éliminer environ 70% de la matière sèche soluble de la carotte comme les sucres, les

35



sels minéraux et ainsi d'augmenter la pureté en carotènes du rétentat.

Le rétentat est alors traité thermiquement par chauffage  
5 (« flash pasteurisation ») de préférence dans une plage de 90  
à 110°C pendant 1 à 2 minutes de manière à stabiliser le  
concentré (inactivation des enzymes et des microorganismes).  
Le produit est refroidi rapidement.

10 Le rétentat est ensuite congelé, de préférence à -20°C  
environ, puis décongelé rapidement, de préférence à +4°C  
environ. Cette opération permet d'éliminer l'excès d'eau et  
les composés solubles encore présents tels que les sucres  
dans le produit. En effet, il se produit un déphasage du  
15 concentré lors de la décongélation. Le surnageant est éliminé  
par une simple centrifugation à basse vitesse.

Ce procédé permet d'éliminer au total 85% environ de la  
matière sèche initiale de la carotte et d'obtenir un  
20 concentré de carotènes avec un FCV égal ou supérieur à 20.

On ajoute ensuite des additifs tels que des anti-oxydants et  
on peut alors conditionner.

25 Le procédé de concentration et de stabilisation selon  
l'invention permet donc d'obtenir un rendement excellent en  
caroténoïdes. L'acidification et le traitement thermique  
confèrent aux concentrés obtenus une très bonne stabilité  
jusqu'à au moins 250 jours à 37°C, à l'abri de la lumière et  
30 de l'oxygène.

On décrira maintenant plus en détail un exemple de mise en  
oeuvre du procédé selon l'invention en référence au dessin  
dans lequel :

35

la figure 1 représente un diagramme schématique du procédé  
selon l'invention ; et



la figure 2 représente un tableau représentant la matière sèche et la teneur en carotènes du broyat liquéfié avant et après concentration.

5

1000 kg de carottes fraîches sont lavées et triées avant d'être soumises à un broyage par découpe pour obtenir des particules de 2 à 3 cm. Ce premier broyat est soumis à un blanchiment par chauffage à 90°C pendant 2 minutes, puis ce  
10 broyat est refroidi à 50°C.

On réalise alors un second broyage avec un broyeur Comitrol 2100 fabriqué par Urschel puis un microbroyage avec un broyeur Comitrol 1700 équipé d'une tête de microcoupe pour  
15 obtenir des particules de 200 µm.

On a obtenu 1000 kg de broyat qui ont été acidifiés avec une solution d'acide citrique (0,25%) et d'acide ascorbique (0,05%). Ce mélange est agité à 50°C et à pH 4,5 pendant 3  
20 heures avec un mélange d'enzymes tel que 0,03% de Pectinex Ultra SPL (NOVO NOROISK), 0,1% de Cellulyve 50L (LYVEN) et 0,01% de Peclyve CP (LYVEN).

On réalise ensuite la concentration du broyat liquéfié par microfiltration tangentielle sur des membranes minérales dont  
25 le seuil de coupure est de 0,14 µm, à un FCV de 1,6, puis on diafiltre avec un volume d'eau.

Le rétentat est alors traité thermiquement en subissant un chauffage à 90°C pendant 1 minute de manière à stabiliser le  
30 concentré puis il est refroidi rapidement.

Le rétentat est ensuite congelé à -20°C environ puis décongelé rapidement à +4°C environ. Le surnageant est  
35 éliminé par une simple centrifugation à une accélération moyenne de 1500 g.



On élimine environ 85% de la matière sèche initiale de la carotte et on obtient un concentré de carotènes de FCV de 20.

On ajoute alors des additifs tels que des anti-oxydants et de  
5 l'acide citrique pour abaisser le pH puis on conditionne.

Le jus sucré recueilli au cours de la microfiltration et de la centrifugation contenant des sucres peut être traité par évaporation pour recycler l'eau et valoriser les sucres de la  
10 carotte en alimentation animale par exemple.

On peut voir dans la figure 2 qu'on a un très bon rendement : 95 % des carotènes présents dans le broyat initial sont retrouvés dans le rétentat final. La viscosité du rétentat  
15 augmente cependant très rapidement lors de la concentration et le facteur de concentration volumique atteint 20.

La teneur en carotène du rétentat final exprimée par rapport à la matière sèche est d'environ 1 %.

20 Selon un exemple de mise en oeuvre du procédé de l'invention, on obtient une pâte épaisse de coloration rouge orangée à partir de carottes. Ce produit présente une teneur en matière sèche de 18% (p/p) et en caroténoïdes totaux de 1700 ppm.

25 On ajoute comme antioxydants du palmitate d'ascorbyle, des tocophérols et de l'acide ascorbique.

La composition de ce produit exprimée par rapport à la  
30 matière sèche (%) est :

Carotènes	1
Protéines(azote total x 6,25)	23
Lipides	21
Sucres totaux	36
35 Lignine	14
Cendres	3
Acides organiques	2
et antioxydants	





## REVENDECATIONS

1. Procédé de concentration et de stabilisation de carotènes à partir de légumes ou de fruits, en particulier dans lequel  
5 on broie les fruits ou les légumes,  
caractérisé en ce qu'on blanchit le broyat obtenu,  
on réalise un second broyage,  
on acidifie le second broyat obtenu,  
on le soumet à une liquéfaction enzymatique,  
10 on le concentre par microfiltration tangentielle,  
on le diafiltre avec 1 ou 2 volumes d'eau,  
on le traite thermiquement par chauffage,  
on le soumet à une congélation puis à une décongélation et  
on réalise une concentration par centrifugation.  
15
2. Procédé de concentration et de stabilisation selon la revendication 1,  
caractérisé en ce que le blanchiment est réalisé dans une  
plage de 85 à 95°C dans une plage de temps de 2 à 7 minutes.  
20
3. Procédé selon l'une des revendications 1 et 2,  
caractérisé en ce que le second broyage comprend un  
microbroyage.
- 25 4. Procédé selon l'une des revendications 1 à 3,  
caractérisé en ce qu'on acidifie le broyat obtenu à un pH  
dans la plage de 4 à 5, par addition d'acides tels que  
l'acide citrique, l'acide acétique et l'acide ascorbique.
- 30 5. Procédé selon l'une des revendications 1 à 4,  
caractérisé en ce que le broyat acidifié est soumis à une  
liquéfaction enzymatique par ajout d'enzymes à activité  
pectinases, cellulases, hémicellulases, arabanase et pectine  
estérase, de préférence dans une plage de temps de 2 à 3  
35 heures, à un pH compris entre 4 à 5 et à une température  
comprise entre 40 et 60°C.



6. Procédé selon l'une des revendications 1 à 5,  
caractérisé en ce que le chauffage du traitement thermique  
est réalisé dans une plage de 90 à 110°C pendant 1 à 2  
5 minutes.

7. Procédé selon l'une des revendications 1 à 6,  
caractérisé en ce que la concentration est réalisée par  
microfiltration tangentielle sur membranes minérales.

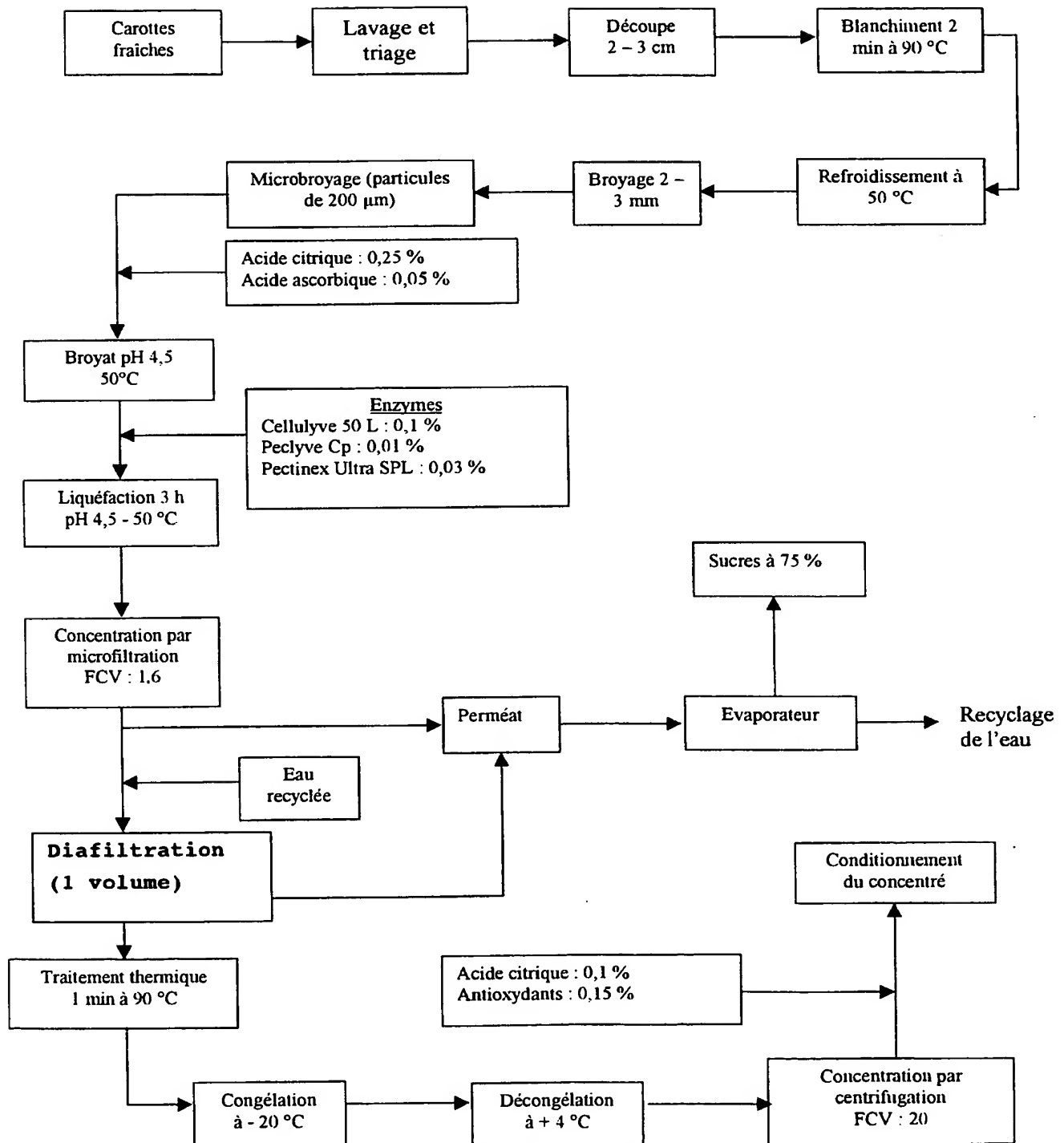
10

8. Procédé selon l'une des revendications 1 à 7,  
caractérisé en ce qu'on congèle à -20°C et on décongèle à  
+4°C.

15 9. Procédé selon l'une des revendications 1 à 8,  
caractérisé en ce qu'on concentre et on stabilise des  
carotènes à partir de carottes.



1/2



2/2

Matière sèche et teneur en carotènes au cours du procédé de concentration des carotène de la carotte

	Quantité, kg	Matière sèche, g / kg de solution	Carotènes, ppm	Carotènes. % de la matière sèche
Carottes entières	1000	61	89	0.15
Rétentat après concentration par microfiltration	625	67	142	0.21
Rétentat après 2 volumes de diafiltration	625	29	142	0.49
Concentré après centrifugation	50	184	1700	0.92





# **RAPPORT DE RECHERCHE PRÉLIMINAIRE**

établi sur la base des dernières revendications  
déposées avant le commencement de la recherche

N° d'enregistrement  
national

FA 604167  
FR 0017288

DOCUMENTS CONSIDÉRÉS COMME PERTINENTS		Revendication(s) concernée(s)	Classement attribué à l'invention par l'INPI
Catégorie	Citation du document avec indication, en cas de besoin, des parties pertinentes		
Y,D	WO 86 04059 A (AROMES DE BRETAGNE SA ;GEOVITAL SARL (FR)) 17 juillet 1986 (1986-07-17) * le document en entier *	1-9	C12P23/00 C07C403/24
Y	DATABASE WPI Section Ch, Week 199624 Derwent Publications Ltd., London, GB; Class E15, AN 1996-232887 XP002181928 & HU 69 643 A (MOTIV MAGYAR-NEMET KERESKEDELMI KFT), 28 septembre 1995 (1995-09-28) * abrégé *	1-9	
Y	CN 1 044 277 A (INST OF SALT INDUSTRY MINISTRY) 1 août 1990 (1990-08-01) * abrégé *	1-9	
A	US 5 096 719 A (GRESCH WALTER) 17 mars 1992 (1992-03-17) * le document en entier *	1-9	DOMAINES TECHNIQUES RECHERCHÉS (Int.CL.7)
D,A	US 5 830 738 A (DEIBLER KATHRYN DIANE ET AL) 3 novembre 1998 (1998-11-03) * abrégé *	1-9	C07C C09B A23L
A	DATABASE WPI Section Ch, Week 199316 Derwent Publications Ltd., London, GB; Class D13, AN 1993-132045 XP002181929 & SU 1 730 109 A (AS BELO PHYS INST), 30 avril 1992 (1992-04-30) * abrégé *	1-9	
--- -/-			
Date d'achèvement de la recherche		Examineur	
5 novembre 2001		Dauksch, H	
<p><b>CATÉGORIE DES DOCUMENTS CITÉS</b></p> <p>X : particulièrement pertinent à lui seul Y : particulièrement pertinent en combinaison avec un autre document de la même catégorie A : arrière-plan technologique O : divulgation non-écrite P : document intercalaire</p> <p>T : théorie ou principe à la base de l'invention E : document de brevet bénéficiant d'une date antérieure à la date de dépôt et qui n'a été publié qu'à cette date de dépôt ou qu'à une date postérieure. D : cité dans la demande L : cité pour d'autres raisons &amp; : membre de la même famille, document correspondant</p>			

1  
EPO FORM 1503 12.99 (P/MC14)





**RAPPORT DE RECHERCHE  
PRÉLIMINAIRE**

établi sur la base des dernières revendications  
déposées avant le commencement de la recherche

N° d'enregistrement  
national

FA 604167  
FR 0017288

DOCUMENTS CONSIDÉRÉS COMME PERTINENTS		Revendication(s) concernée(s)	Classement attribué à l'invention par l'INPI
Catégorie	Citation du document avec indication, en cas de besoin, des parties pertinentes		
A	EP 1 051 918 A (NESTLE SA) 15 novembre 2000 (2000-11-15) * le document en entier *	1-9	
A, D	PATENT ABSTRACTS OF JAPAN vol. 1999, no. 13, 30 novembre 1999 (1999-11-30) & JP 11 236512 A (NITTO BION KK), 31 août 1999 (1999-08-31) * abrégé *	1-9	
			DOMAINES TECHNIQUES RECHERCHÉS (Int.CL.7)
Date d'achèvement de la recherche		Examineur	
5 novembre 2001		Dauksch, H	
<p><b>CATÉGORIE DES DOCUMENTS CITÉS</b></p> <p>X : particulièrement pertinent à lui seul Y : particulièrement pertinent en combinaison avec un autre document de la même catégorie A : arrière-plan technologique O : divulgation non-écrite P : document intercalaire</p> <p>T : théorie ou principe à la base de l'invention E : document de brevet bénéficiant d'une date antérieure à la date de dépôt et qui n'a été publié qu'à cette date de dépôt ou qu'à une date postérieure. D : cité dans la demande L : cité pour d'autres raisons &amp; : membre de la même famille, document correspondant</p>			

1  
EPO FORM 1503 12.99 (P04C14)

